

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-178285

(43)Date of publication of application : 27.06.2000

(51)Int.Cl.

C07F 7/18

C09B 67/20

C09K 19/40

H05B 33/14

(21)Application number : 11-350421

(71)Applicant : CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND
GMBH

(22)Date of filing : 09.12.1999

(72)Inventor : HAEBERLE NORMAN
KUEPFER JUERGEN DR
LEIGEBER HORST

(30)Priority

Priority number : 98 19857691 Priority date : 14.12.1998 Priority country : DE

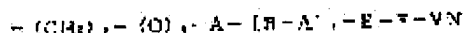
(54) **CROSSLINKABLE LIQUID CRYSTALLINE ORGANOSILOXANE, ITS PRODUCTION AND ITS CROSSLINKING METHOD, CROSSLINKED LIQUID CRYSTALLINE ORGANOSILOXANE AND ITS USE**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a crosslinkable liquid crystalline(LC) organosiloxane composed of specific unit, excellent in ultraviolet stability, and useful in e.g. optical devices.

SOLUTION: This LC organosiloxane is composed of unit of formula I [R is a 1-4C alkyl; Mes is at least one of groups of respective formula II and formula III (A is 1,4-cyclohexylene, 1,4-phenylene, or the like; Q is COO, OCO, a chemical bond or the like; X is cholesteryl, dihydrocholesteryl, doristeryl, or the like; B is a chemical bond, OCH₂, CH₂-CH₂COO or the like; E is a chemical bond, O, COO, CH₂O or the like; F is a chain composed of 0-11 CH₂ groups which are not adjacent to each other and may be substituted by oxygen atom(s) ; VN is COO, CH=CH₂, oxiranyl group or the like; u is 2-8; m and p are each 3-7; n and q are each 0 or 1; t and r are each 1-3; b is 0-2; c is 0-4; b+c is ≤4]. It is preferable that pigments, optical devices, etc., are produced using the above LC organosiloxane.

[R, Mes, S] Organosiloxane



II



III

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

09.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3294227

[Date of registration] 05.04.2002

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-178285

(P2000-178285A)

(43)公開日 平成12年6月27日(2000.6.27)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 7 F 7/18		C 0 7 F 7/18	F
C 0 9 B 67/20		C 0 9 B 67/20	
C 0 9 K 19/40		C 0 9 K 19/40	
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平11-350421	(71)出願人	390009003 コンソルテイウム フュール エレクトロ ケミツシエ インヅストリー ゲゼルシャ フト ミット ベシユレンクテル ハフツ ング ドイツ連邦共和国 ミュンヘン 70 ツイ ールシュタット ストラーセ 20
(22)出願日	平成11年12月9日(1999.12.9)	(72)発明者	ノルマン ヘーベルレ ドイツ連邦共和国 ミュンヘン ヴィリー バルトシュトラーセ 51アー
(31)優先権主張番号	1 9 8 5 7 6 9 1 . 9	(74)代理人	100061815 弁理士 矢野 敏雄 (外3名)
(32)優先日	平成10年12月14日(1998.12.14)		
(33)優先権主張国	ドイツ (D E)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 架橋可能なL Cオルガノシロキサン、その製法及びその架橋法、架橋したL Cオルガノシロキサン及びその使用

(57)【要約】

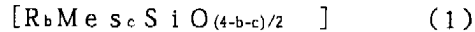
【課題】 架橋可能なL Cオルガノシロキサン、その製法及びその架橋法、架橋したL Cオルガノシロキサン及びその使用

【解決手段】 本発明の対象は、一般式1の単位を有する架橋可能なL Cオルガノシロキサンである。

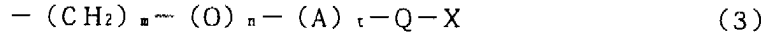
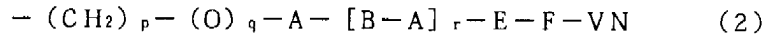
[R_bM e s c S i O_{(4-b-c)/2}] (1)

【特許請求の範囲】

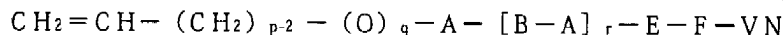
【請求項 1】 一般式 1:



〔式中、RはC₁～C₄-アルキル基を表し、Me_sは一般式 2 及び場合により一般式 3 の基少なくとも 1 個を表

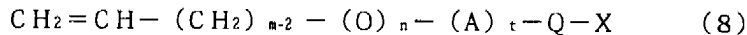


〔式中、Aは、1,4-シクロヘキシレン環、4,4'-ビシクロヘキシレン基、1,4-フェニレン環、2,6-ナフチレン基、2,7-ナフチレン基、2,5-(1,3-ジオキサニレン)環及びピリミジニル基の群からの 2 価の基を表し、Qは、-COO-、-OCO-、-O-、化学結合又は-O-(C=O)-O-の群からの 2 価の基を表し、Xは、コレステリル基、ジヒドロコレステリル基、ドリスチリル基、イソソルビジル基、イソマンニジル基若しくはコール酸基又は、1,4-フェニレン-、4,4'-ビフェニル-、1,4-シクロヘキシレン-、4,4'-ビシクロヘキシレン-、4,4'-シクロヘキシレンフェニレン-、2,5-(1,3-ジオキサニレン)-及びピリミジニル基から選択される非置換の若しくは置換された基を表し、その際、置換基はC₁～C₅-アルコキシ基、C₁～C₅-アルキル基、シアノ基、塩素基又はニトロ基であってよく、Bは、化学結合、-O-CH₂-、-CH₂-O-、-CH₂-CH₂-、-CH=CH-、-COO-及び-OCO-の群からの 2 価の基を表し、Eは、化学結合、-O-、-C



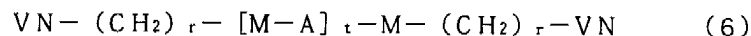
(5)

及び場合により 8:



〔式中、A、B、E、F、VN、Q、X、m、n、p、q、r 及び t は請求項 1 記載の意味を有する〕の化合物と反応させることによる、請求項 1 又は 2 記載の架橋可能な LCオルガノシロキサンをの製法。

【請求項 4】 LCオルガノシロキサンを、遊離基を用



〔式中、Mは酸素原子、カルボキシル基又はオキシカルボニル基を表し、VN、A、r 及び t は請求項 1 記載の意味を有し得る〕の架橋剤との混合物で架橋させる、請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】 請求項 4 又は 5 記載の方法により得られる架橋した LCオルガノシロキサン。

【請求項 7】 顔料としての、請求項 6 記載の架橋した LCオルガノシロキサンの使用。

【請求項 8】 光学素子での、請求項 6 記載の架橋した LCオルガノシロキサンの使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

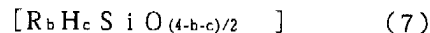
【発明の属する技術分野】 本発明は、高められた UV安定性を有する架橋可能な液晶性オルガノシロキサン (LC

し、bは0、1又は2の値を表し、cは0、1、2、3又は4の値を表し、b及びcからの値の合計は最大4であるという条件を有し、ここで、一般式 2 及び 3 の基 Me_s は下記の構造:

OO-、-OCO-及び-CH₂-O-の群からの 2 価の基を表し、Fは、個々の相互に隣接していない CH₂ 基が酸素により置換されていてよい、CH₂ 基 0～11 個からの鎖を表し、VNは、基-COO-CH=CH₂、-COO-C(CH₃)=CH₂、-O-CH=CH₂、オキシラニル基又は基-(CH₂)_u-OCH=CH₂を表し、uは2～8の整数を表し、m及びpは3～7の整数を表し、n及びqは0又は1を表し、そしてtは1～3の整数を表し、rは1～3の整数を表し、環Aと結合基Bとの組合わせにより、脂肪族、芳香族又はヘテロ芳香族カルボン酸のフェニルエステル誘導体は不可能であるべきであるという条件を有する)を表す]の単位を有する架橋可能な LCオルガノシロキサン。

【請求項 2】 一般式 1 の単位 1～70 個を有する、請求項 1 記載の架橋可能な LCオルガノシロキサン。

【請求項 3】 一般式 7:



〔式中、R、b 及び c は一般式 1 で記載の意味を有する〕の単位を有する有機ケイ素化合物を、一般式 5:

いて 3 次元的に架橋させる、請求項 1 記載の LCオルガノシロキサンの架橋法。

【請求項 5】 請求項 1 記載の LCオルガノシロキサンを、一般式 6:

Cオルガノシロキサン)、その製法及びその使用に関する。

【0002】

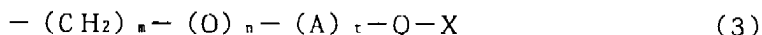
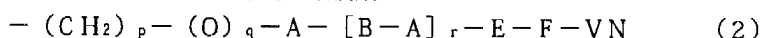
【従来の技術】 架橋可能な LCオルガノシロキサンの製造及び使用は基本的に、例えば米国特許 (US-A) 第 5211877 号又は同第 5362315 号明細書から公知である。これらの化合物は、第一義的に特性を決定付けるメソゲンと並んで、調節可能な割合で、一方ではシリコンのメソゲンの特性に寄与するが、他方では結合している重合可能な基により、特定の、こうして製造された架橋 LCシリコンに特徴的な物理的及び化学的特性を三次元的架橋により不可逆的に固定することが可能である分子成分も有する。更なる共重合可能なメソゲンの種類及び添加混合の量及び/又は混入された更なる

キラル物質 (Chiralika) 及び架橋の際のその他の成分に依存して、例えば顔料を製造することができ、その色は共重合した光学活性なメソゲンのコレステリック相に基づいている。

【0003】米国特許第5211877号及び同第5362315号明細書に記載のLC顔料は、確かに殆どの必要条件を満たすが、UV光に対して十分に安定でないという欠点を有する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の課題は、分子のより有利な構造によりUV安定性LCオルガノシロキサンを製造することができるより好適な架橋剤



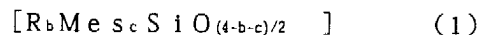
〔式中、Aは、1,4-シクロヘキシレン環、4,4'-ビシクロヘキシレン基、1,4-フェニレン環、2,6-ナフチレン基、2,7-ナフチレン基、2,5-(1,3-ジオキサニレン)環及びピリミジニル基の群からの2価の基を表し、Qは、-COO-、-OCO-、-O-、化学結合又は-O-(C=O)-O-の群からの2価の基を表し、Xは、コレステリル基、ジヒドロコレステリル基、ドリスチル基、イソソルビジル基、イソマンニル基若しくはコール酸基又は、1,4-フェニレン、4,4'-ビフェニル、1,4-シクロヘキシレン、4,4'-ビシクロヘキシレン、4,4'-シクロヘキシレンフェニレン、2,5-(1,3-ジオキサニレン)及びピリミジニル基から選択される置換されていない若しくは置換された基を表し、その際、置換基はC₁~C₅-アルコキシ基、C₁~C₅-アルキル基、シアノ基、塩素基又はニトロ基であってよく、Bは、化学結合、-O-CH₂-、-CH₂-O-、-CH₂-CH₂-、-CH=CH-、-COO-及び-OCO-の群からの2価の基を表し、Eは、化学結合、-O-、-COO-、-OCO-及び-CH₂-O-の群からの2価の基を表し、Fは、個々の相互に隣接していないCH₂基が酸素により置換されていてよい、CH₂基0~11個からの鎖を表し、VNは、基-COO-CH=CH₂、-COO-C(CH₃)=CH₂、-O-CH=CH₂、オキシラニル基又は基-(CH₂)_u-OCH=CH₂を表し、uは2~8の整数を表し、m及びpは3~7の整数を表し、n及びqは0又は1を表し、そしてtは1~3の整数を表し、rは1~3の整数を表し、環Aと結合基Bとの組み合わせにより、脂肪族、芳香族又はヘテロ芳香族カルボン酸のフェニルエステル誘導体は不可能であるべきであるという条件を有する〕を表す〕の単位を有する架橋可能なLCオルガノシロキサンである。

【0006】本発明は、公知の架橋可能なLCオルガノシロキサン及び架橋LCシリコンのUV光に対する不安定性は、特にメソゲン成分として、通常のエステル化反応により安価にかつ工業的に煩雑でなく入手可能であ

成分を提供することであった。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の対象は、一般式1:



〔式中、RはC₁~C₄-アルキル基を表し、Me sは一般式2及び場合により一般式3の基少なくとも1個を表し、bは0、1又は2の値を表し、cは0、1、2、3又は4の値を表し、b及びcからの値の合計は最大4であるという条件を有し、ここで、一般式2及び3の基Me sは下記の構造:

るカルボン酸フェニルエステルが使用されることにより生じることを見出したことに基づいている。しかしフェノールエステルは、UV光の作用で、文献から「光フリース転位」として公知であるこの分子部分の転位を免れない。日光でさえ、それに既に十分なUV光を含んでいる。

【0007】この転位の際に、液晶相の構成に使用される、メソゲン部分での4-置換フェニルエステル又は組み込まれた、これらのエステルのフラグメントから、芳香族ケトン及び、大抵は比較的強く着色されており、本来はフェノール酸素に対して4位に存在する置換基がLC相の形成にとって妨げになる別の位置に移されるその他の化合物の混合物が生じる。カルボキシル結合基から生じるケト基は、同様にLC相の形成を妨害する。

【0008】一般式1の単位を有する架橋可能なLCオルガノシロキサンは、カルボン酸のフェニルエステルを有するメソゲン成分を回避する。それ故に、一般式1の単位を有するLCオルガノシロキサンはよりUV安定である。

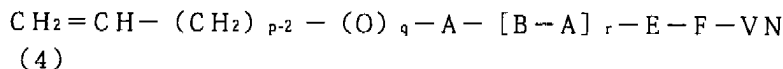
【0009】側方のフェニル置換基、例えば1-及び/又は4-置換基に対してオルト位にあるフッ素基は、UV光に対する不安定性をもたらさない。

【0010】架橋可能なLCオルガノシロキサンは、一般式1の単位1~70個を有するのが有利である。

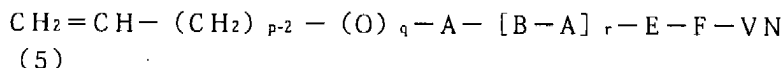
【0011】本発明による化合物を、特別な性質の達成のために、単独の化合物として若しくはそれらの混合物としての、単離された更なる成分、例えば架橋剤成分と一緒に及び/又は更なる特性を付与する共重合可能な化合物、例えば更なるキラルのヒドロシリル化可能な化合物と、所望の特性の調節、例えば所望の反射波長のために又は共重合可能でない化合物と一緒に混ぜ、そして一緒に架橋させることができる。

【0012】付加的な共重合可能な架橋剤成分として公知の化合物を使用することができ、これらは、長く伸びた分子の反対の末端に、一方で末端位の、それでヒドロシリル化可能な二重結合又は三重結合を有し、他方で架

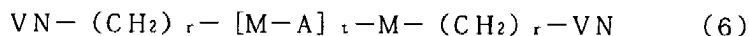
橋可能な基、例えばアクリロイル基又はメタクリロイル基を有するのが有利である。これらの化合物は、例えば



〔式中、A、B、E、F、VN、p、q及びrは一般式2及び3に関して記載の意味を有し得る〕に相当し、その際必要な場合にはここに、それにより全体の系のUV安定性は損なわれないが、その他の所望の特性、例えば低いガラス転移温度及び／又はそれを用いて製造される架橋したLCオルガノシロキサンにより高い架橋密度を達成することができる場合にはフェノールエステル基を有してもよい付加的な架橋剤成分の分があってもよい。このような化合物の一例は、4-アリルオキシ安息香酸



〔式中、A、B、E、F、VN、p、q及びrは一般式2に関して記載の意味を有する〕の架橋剤成分、一般式



〔式中、Mは酸素原子、カルボキシル基又はオキシカルボニル基を表し、VN、A、r及びtは前記の意味を有し得る〕のメソゲン化合物のビスアクリラート又はビスメタクリラートである。

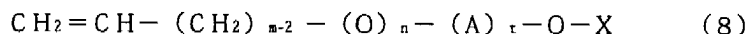
【0014】これらを、単独で又は一般式5及び6の異なる化合物の混合物として又は非メソゲンのビスアクリラート及び／若しくはビスメタクリラートとの混合物で使用する事ができる。

【0015】一般式5で、pは3～6の値、aは0、1又は2の値、Aは1,4-フェニレン基、そしてVNはメタクリロイル基を表すのが有利である。

【0016】添加成分として使用することができる非メソゲン化合物の例は、直鎖状又は分枝した、脂肪族又は脂環式ジオール又はトリオール又はポリエーテルのビスアクリラート又はビスメタクリラート、トリスメタクリラート又は脂肪族ジオールのビスビニルエーテル、単独又はそのような化合物の混合物としてである。

【0017】更に、本発明によるLCオルガノシロキサンを、重合可能な基を有さず、重合後に生じる物質中で外部可塑剤として作用する物質と混ぜることもできる。この種類の化合物の例は、フタル酸ジエステル、セバシン酸ジエステル又はその他の、この目的に慣用の化合物である。

【0018】架橋の前に液晶性オルガノシロキサンを、更なる特性を付与する、共重合可能な化合物、例えば更なるキラルの、ヒドロシリル化可能な又はヒドロシリル



〔式中、A、Q、X、m、n及びtは一般式3に関して記載の意味を有する〕の化合物と反応させることにより製造可能である。

【0022】一般式5の化合物は、それらが、有利に棒状の分子の1末端に末端位のヒドロシリル化可能な二重

一般式4：

—(4-メタクリロイルオキシフェニル)エステルで、WO94/09086号明細書から公知である。

【0013】更に、重合可能な基少なくとも1個又は数個を有する更なるメソゲンの又はメソゲンでない化合物を本発明によるオルガノシロキサンに加え混ぜ、これらと一緒に反応させて3次的に架橋された不溶性LC物質、例えば顔料にすることができる。そのような加え混ぜることができる化合物の例は、一般式5：

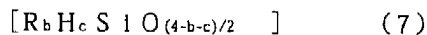
6：

化不可能な化合物と、所望の特性の調節、例えば所望の反射波長のために混ぜることもできる。同様に、着色性化合物を加え混ぜることができる。

【0019】それらの特別な性質、即ちそれらを用いて製造された生成物の高められた弾性、これらの化合物のより簡単な入手方法、それらを用いて製造された顔料のより高い光沢に基づいて、式中のRがメチル基、m及びpが3～5の整数、Xがコレステリル基、ドリステリル基、イソソルビジル基又は非置換の若しくは4位で置換されたフェニル基を表し、その置換基はC₁～C₃-アルコキシ基、C₁～C₃-アルキル基、シアノ基又はニトロ基であり、Bが化学結合又は基—O—CH₂—、—CH₂—O—若しくは—CH₂—CH₂—を表す一般式1の化合物が有利である。

【0020】本発明によるUV安定性オルガノシロキサンは開鎖状、環状又はシルセスキオキサンが有利であり、環状シロキサンが特に有利である。

【0021】本発明によるUV安定性の、高度に架橋可能な液晶オルガノシリコンは、基本的に公知の方法に従って、一般式7：



〔式中、R、b及びcは一般式1で記載の意味を有する〕の単位を有する有機ケイ素化合物を、有利に白金族の金属及び／又はその化合物少なくとも1種の存在で、一般式5及び場合により8：

結合を有するが、他方の末端に、その反応性に関してはオレフィン性のものとは異なり、確かに架橋可能であるがオレフィン性二重結合のヒドロシリル化を妨げない重合可能な基を有することを特徴とする。

【0023】前記の反応を、触媒として白金族の金属及

び／又はその化合物少なくとも1種の存在で行うのが有利である。一般式7及び8の化合物のモル数の合計は、それぞれの反応性に依存して一般式7のオルガノシロキサン中の全てのSi-H結合の合計の0.75～1.25倍に相当する。一般式7及び8の化合物の組成は、一般式5のシランのSi-H結合少なくとも1個が一般式8の化合物と反応するという条件を有して自由に選択可能である。

【0024】助剤の例は、公知の無機又は有機顔料、接着助剤、更なるポリマー、乳化剤、安定剤及び他の大抵慣用の添加剤である。

【0025】本発明による方法を実現することができる白金族の金属及び／又はそれらの化合物（以下では白金触媒と称する）の例は、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム及びこれらの化合物、有利に白金及び／又はその化合物である。ここで、従来も直接にSi原子に結合している水素原子の、脂肪族不飽和化合物への付加に使用された全ての触媒を使用することができる。そのような触媒の例は、担体、例えば二酸化ケイ素、酸化アルミニウム又は活性炭上に存在してもよい金属質及び微粉末化された白金、白金の化合物又は錯体、例えばハロゲン化白金、例えば $PtCl_4$ 、 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 、 $Na_2PtCl_4 \cdot 4H_2O$ 、白金-オレフィン錯体、白金-アルコール錯体、白金-アルコール錯体、白金-エーテル錯体、白金-アルデヒド錯体、白金-ケトン錯体であり、 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ とシクロヘキサノンからの反応生成物、白金-ビニルシロキサン錯体を含み、殊に検出可能な無機に結合したハロゲンの含有を有する又は有しない白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体、ビス-（ γ -ピコリン）-白金ジクロリド、トリメチレンジピリジン白金ジクロリド、ジシクロペンタジェン白金ジクロリド、ジメチルスルホキシドエチレン白金（I I）ジクロリド並びに、四塩化白金とオレフィン及び第1級アミン若しくは第2級アミン又は第1級及び第2級アミンとの反応生成物、例えば1-オクテンに溶かされた四塩化白金と s -ブチルアミンからの反応生成物又はアンモニウム-白金錯体である。

【0026】白金触媒を、その都度元素の状態での白金として計算して、かつ不足か又は化学量論的量で存在する反応成分、即ち一般式2若しくは3の化合物（類）又は直接にケイ素に結合した水素原子少なくとも1個を有するシロキサン誘導体のモル数に対して、0.05～0.50ミリモルの量で使用するのが有利である。

【0027】反応を有利に0℃～150℃の温度で、有利に0.05MPa～2.0MPaの圧力で実施する。

【0028】一般式7のシロキサン又は一般式5若しくは8の化合物（類）が非常に反応不活性である場合には、より高温、より高圧で、より多くの白金触媒の存在で作業することもできる。

【0029】反応を、溶剤中で実施するのが有利であ

り、これは殊に非プロトン性であるべきであり；それぞれ0.1MPa（絶対）で160℃までの、殊に120℃までの沸点又は沸点範囲を有する溶剤又は溶剤混合物が有利である。溶剤の例は、エステル、例えば酢酸メチル、酢酸エチル、 n -及びイソプロピルアセート、 n -、 s -及び t -ブチルアセート、ギ酸エチル及び炭酸ジエチル；エーテル、例えばジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジ- n -プロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジ- n -ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル及びアニソール；塩素化炭化水素、例えばジクロロメタン、トリクロロメタン、テトラクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン及びクロロベンゼン；炭化水素、例えばペンタン、 n -ヘキサン、ヘキサン異性体混合物、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンジン、石油エーテル、ベンゼン、トルエン、キシレン；ケトン、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン；又はこれらの溶剤の混合物である。

【0030】溶剤という名称は、全ての反応成分がその中に溶解しなければならないことを意味しない。反応を、反応物1種又は数種の懸濁液又はエマルジョンで実施することもできる。反応を、混合間隙を有する溶剤混合物中で実施することもでき、その際各混合相にそれぞれ反応物少なくとも1種が可溶である。

【0031】LCオルガノシロキサンを、場合により添加剤との混合物で、例えば遊離基を用いて、光架橋により3次的に架橋させることができる。

【0032】架橋したLCオルガノシロキサンを、顔料として又は光学素子、例えば構造化フィルター、偏光子及び位相差板（Verzoegerungsplatte）の製造に使用することができる。

【0033】一般式5の化合物の製造は、例えば米国特許（US-A）第5221759号明細書から公知である。

【0034】下記の例では、その都度他に記載のない場合には、

- a) 量の記載は全て質量に関し；
- b) 圧力は全て0.10MPa（絶対）であり；
- c) 温度は全て20℃であり；
- d) 略記：

C＝結晶

N＝ネマチック

S＝スメチック

Fp.＝融点

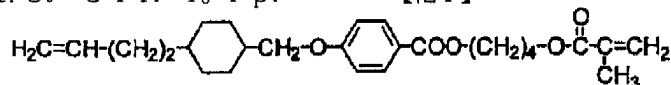
BHT＝2,6-ジ- t -ブチル-4-メチルフェノールを使用する。

【0035】

【実施例】例1：4-アリルオキシ安息香酸-（4-メ

タクリロイルオキシシクロヘキシル) エステル、例物質 1

トランス-1,4-シクロヘキサンジオール (H. Batzer 及び G. Fritz, Makromol. Chemie 14 (1954), 頁179f に従い、市販のシス/トランス混合物のビスアセタートの分別晶出及び分離されたトランス-ビスアセタートのけん化により製造される) 58 g (0.5モル) を、エチレングリコールジメチルエーテル300 ml に85℃で溶かし、トリエチルアミン25 g (0.25モル) を加え、これに85℃でアリルオキシ安息香酸クロリド 49 g (0.25モル) を滴加した。85℃で5時間の攪拌後に、冷却し、濃縮し、残留物をトルエン/水で振出した。有機相を乾燥させ、濃縮し、残留物をメチルtert-ブチルエーテルに60℃で溶かした。晶出開始までのヘプタンの添加及び冷却により生成物を精製した。4-アリルオキシ安息香酸- (トランス-4-ヒドロキシシクロヘキシル) -エステルの30 g (27%) を得た。アリルオキシ安息香酸- (トランス-4-ヒドロキシシクロヘキシル) エステル27.6 g (0.1モル)、2,6-ジtert-ブチル-4-メチルフェノール0.1 g 及びメタクリル酸無水物20.9 g (0.13モル) をトルエン10 ml に溶かし、4-トルエンスルホン酸0.2 g を加え、この混合物を攪拌下で110℃に加熱した。110℃で75分の攪拌後に、トルエン及び過剰のメタクリル酸無水物を留去し、残留物をメチルtert-ブチルエーテル200 ml に溶かし、過剰のメタクリル酸を0.5n苛性ソーダ溶液で洗浄除去した。水で洗浄後に、硫酸ナトリウムで乾燥させ、濃縮乾燥させた。残留物をジエチルエーテル80 ml で取出し、次いで溶液を冷却し、その際、目的生成物が晶出した。濃縮させた母液の残留物を、ヘプタンに60℃で取出し、不溶の分を分離し、所望のエステルの第2の画分を晶出させた。ヘプタンからの両方の分の再結晶により、目的生成物を収率64%で得た。C₂₀H₂₄O₅=344.4。Fp.



【0040】1,4-シクロヘキサンジメタノール45 g (0.31モル) を、ピリジン/塩化メチレン (1:1) 750 ml に溶かし、これに0℃で9時間以内に同混合物750 ml 中の4-トルエンスルホン酸クロリド60 g (0.32モル) を攪拌下で滴加した。20℃で12時間の更なる攪拌後に濃縮し、残留物をエーテルで希釈し; 2n硫酸で酸性化し、水で洗浄した。ピストシラートの沈殿物の濾別後に、残留物を濃縮し、油状のモノトシレート58 g (62%) が生じた。この量をヘキサメチルジシラザン30.7 g (0.2モル) とトルエン中で110℃でアンモニア発生の終了まで反応させ、真空中で濃縮することにより、1-トリメチルシリルオキシメチルシクロヘキサ-4-メタノールのトルエン

82~84℃、澄明点86℃。

【0036】例2: 4-アリルオキシフェニル酢酸- (4-メタクリロイルオキシメチル-トランス-シクロヘキシル-1-メチル) エステル、例物質2

市販の4-ヒドロキシフェニル酢酸メチルエステル (Acros, D-41470 Neuss) 166.2 g (1モル)、臭化アリル181.5 g (1.5モル) 及び炭酸カリウム415 g を、メチルエチルケトン400 ml に懸濁させ、この混合物を攪拌下で還流に加熱し、そこで6時間保持した。冷却後に濾過し、濾液を濃縮し、残留物を分別した。90~97℃の沸点範囲内及び0.05 hPa の圧力で所望のエステル173 g (83.8%) を得、これを慣用の方法でメタノール/KOHでけん化し遊離酸にした。酸をベンジンからKp. 100~140で再結晶させることができ、その際82℃のFp. を有した。

【0037】トランス-1,4-シクロヘキサンジメタノール (Acros, D-41470 Neuss) を、メタクリル酸とモル比1:1で溶剤としてのn-ペンタン中で、かつ触媒として4-トルエンスルホン酸を用いて共沸蒸留でモノエステル化した。この液体モノメタクリレート8.8 g (0.04モル) を、4-アリルオキシフェニル酢酸クロリド (上記の酸から塩化チオニルとの慣用の反応により製造される; 0.013 hPa でKp. 92~94℃) 8.5 g (0.04モル) 及びトリエチルアミン4.5 g (0.045モル) とトルエン中で60℃で反応させ、冷却し、アミンヒドロクロリド沈殿物から濾別し、0.2n NaOH、次いで水で、次いで0.2n 塩酸で、そして再び水で洗浄し、共沸蒸留で乾燥させ、濃縮した。目的生成物は液体である。

【0038】例3: 4- (4-トランス-3-ブテニルシクロヘキシルメチル) オキシ安息香酸- (4-メタクリロイルオキシブチル) エステル、例物質3

【0039】

【化1】

ルホン酸エステル (黄色油状物、ほぼ定量的) を得た。

【0041】エーテル合計230 ml 中の臭化アリル27 ml (0.3モル) 及びマグネシウム8.5 g (0.35モル) から、0~10℃でグリニャール溶液を製造し、この溶液に同時に上記の (エーテル100 ml に溶かされた) シリルエーテルの溶液を20℃で攪拌下でかつエーテル中の触媒としてのLiCuBr₄ 0.2 g の存在で滴加した (1時間)。その際に沈殿物が生じた。35℃で1時間の後反応及び12時間の攪拌後に、混合物を氷水上に注ぎ、塩酸で酸性化し、攪拌し、その際トリメチルシリル基が分離された。相分離、乾燥及び濃縮後に、残留物を分別した。12 hPa 及び128~130℃で4- (ブテ-3-エニル) -1-ヒドロキシメチ

ルシクロヘキサン21g(52%)を得た。

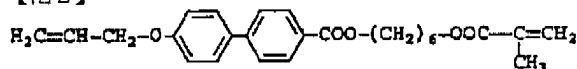
【0042】このアルコールと4-トルエンスルホン酸クロリド/ピリジンとの慣用の反応により、アルコールのトシルエステル(黄色液体;収率91%)を得た。t-ブタノールに溶かされたカリウムt-ブチラート36.5g(0.24モル)の溶液に、上記のトシルエステル65g(0.2モル)を加え、攪拌下で還流に加熱し、その際8.5時間攪拌した。冷却後に、加水分解され、メチルーt-ブチルエーテルで抽出し、有機相を

(水で2回)洗浄し、乾燥させ、濃縮した。残留物を再度2n NaOH及びメチルーt-ブチルエーテル間に分配させ、精製工程を繰り返した。4-(ブテ-3-エニルシクロヘキシルメトキシ)安息香酸メチルエステル37g(60%)を得た。このエステルを慣用の方法でKOH/メタノールでけん化し遊離酸にして、これを公知の方法で塩化チオニルと反応させて4-(ブテ-3-エニルシクロヘキシルメトキシ)安息香酸クロリドにした。この酸塩化物18g(0.06モル)及び市販の1,4-ブタンジオールモノメタクリラート(Polysciences, D-69208 Eppelheim)10.0g(0.063モル)をトルエン15mlに溶かし、これに5分以内に、トルエン40mlに溶かされたトリエチルアミン6.1g(0.067モル)の溶液を滴加した。この混合物を50℃で攪拌し、30分後に80℃に加熱し、そこで更に2時間更に攪拌した。その後、冷却し、沈殿したアミンヒドロクロリドを濾別し、0.5n塩酸で、次いで水で洗浄し、乾燥させ、濃縮した。残留物をシリカゲルカラムを介して精製した。その後、目的生成物は22~25℃のFp.を有した。

【0043】例4:4'-アリルオキシ-[1,1']ビフェニル-4-カルボン酸-(6-メタクリロイルオキシヘキシル)エステル、例物質4

【0044】

【化2】



【0045】市販の4'-ヒドロキシー-[1,1']ビフェニル-4-カルボン酸(Aldrich, D-89555 Steinheim)から、メタノール及び触媒としての硫酸を用いて、酸のメチルエステルを製造し、それから炭酸カリウム/臭化アリルを用いて溶剤としてのメチルエチルケトン中で4'-アリルオキシ-[1,1']ビフェニル-4-カルボン酸メチルエステル(Fp. 149℃)を製造した。KOH/メタノールを用いるこのエステルの慣用のけん化により、遊離カルボン酸を得、これを同様に慣用の、塩化チオニルとの酸の反応により酸塩化物に変えた。この酸塩化物9.4g(34.5ミリモル)及びBHT0.1gをトルエンに溶かし、これに攪拌下で、トルエンに溶かされた1,4-ブタンジオールモノメタクリラート5.5g(34.5ミリモル)及びトリエチ

ルアミン4.0g(39.7ミリモル)の溶液を室温で滴加した。その後90分間45℃に加熱し、冷却し、トリエチルアミンヒドロクロリドから濾別し、濾液を後処理した。粗製生成物をイソプロパノールから再結晶させ、次いで以下の相の特性を有した:C 68 S<120 I(分解)。

【0046】例5:4-アリルオキシ安息香酸-[4-(6-メタクリロイルヘキシル)シクロヘキシル]エステル、例物質5

例1に従って製造されたアリルオキシ安息香酸-(トランス-4-ヒドロキシシクロヘキシル)エステル5.2g(0.2モル)を無水トルエン300mlに溶かし、これに6-ブロモヘキサン酸クロリド(遊離酸から塩化チオニルとの慣用の反応により製造される;0.04ミリバールでKp 60~62℃)43g(0.205モル)を105℃で60分以内に攪拌下で滴加した。105℃で更なる90分の攪拌後に溶剤を真空で除去し、残留物を石油ベンジン/メチルーt-ブチルエーテル(20:1)で晶出させた。4-アリルオキシ安息香酸-トランス-[4-(6-ブロモヘキサノイル)-シクロヘキシル]-エステル83g(92%)、融点56℃を得た。このエステル79g(0.174モル)、メタクリル酸カリウム25g(0.21モル)及び2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール(安定剤)0.2gを、ジメチルホルムアミド400mlに溶かし、混合物を攪拌下で3時間70~75℃に加熱した。その後、溶剤を真空で留去し、残留物をメチルーt-ブチルエーテル400mlで取出し、溶液を水、0.05n NaOH及び再び水で洗浄し、乾燥させ、濃縮した。残留物をメタノールから再結晶させた。50℃で融解し、55℃で透明化する題目化合物70g(87.5%)を得た。

【0047】例6(比較例;)公知の液晶シリコン、例物質6

4-アリルオキシ安息香酸コレステリンエステル71g(0.13モル)に、トルエン170mlを加えた。懸濁液を攪拌下で沸騰させ、トルエンを共沸蒸留で留去した(andestilliert)。約60℃まで冷却後に、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン21g(0.351モル)及び塩化メチレン中のシクロオクタジエニルジクロロ白金触媒の0.5質量%溶液0.5gを加えた。反応溶液を85℃に加熱し、1時間攪拌した。約40℃に冷却後に、4-アリルオキシ安息香酸-(4-メタクリロイルオキシフェニル)エステル65.5g(0.194モル)、BHT0.08g(0.035モル)及び塩化メチレン中のシクロオクタジエニルジクロロ白金触媒の0.5質量%溶液1.06gを加えた。引き続いて溶液を約75℃に加熱し、1.5時間攪拌した。室温まで冷却後に、4-アリルオキシ安息香酸-(4-メタクリロイルオキシフェニル)エステル3

9.4 g (0.116 mol) 及び BHT 0.078 g (0.035 mol) を加えた。引き続き溶液を短いセライトカラムを介して濾過し、光開始剤イルガキュア (Irgacure) 907 4.92 g を加えた。

【0048】溶液から、薄膜型蒸発器 (Duennschichtverdampfer) を用いて圧力 25 ミリバール及び 90 °C の加熱マントル温度で溶剤を除去した (残留量 トルエン < 1 質量%)。

【0049】こうして得られた液晶は、約 15 °C でガラス転移点を有する。コレステリックから等方性への澄明点温度 (ピーク) は 146 °C にある。粘度は 90 °C で約 1500 mPa s である。

【0050】この材料の 90 °C で配向され、UV 架橋された薄いフィルムは、室温に冷却後に 710 nm の反射波長を有する。

【0051】架橋された材料は、83 °C のガラス転移温度を有する。架橋された材料からクロロホルムでの処理により抽出可能な分は、14 質量% である。

【0052】例 7 液晶 UV 安定性シリコン; 顔料の基礎混合物 (Pigmentgrundmischung)、例物質 7 例 6 に記載されているのと全く同じ方法で、4-アリルオキシ安息香酸コレステリンエステル、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン及び 4-アリルオキシ安息香酸-[4-(6-メタクリロイルヘキシル)シクロヘキシル]-エステル=例物質 5 から、オリゴマーを製造し、例 6 に記載されているのと同様に同じ方法で、等モル量の 4-アリルオキシ安息香酸-[4-(6-メタクリロイルヘキシル)シクロヘキシル]-エステルと混ぜ、溶液から薄膜型蒸発器を用いて圧力 25 ミリバール及び 90 °C の加熱マントル温度で溶剤を除去した (残留量 トルエン < 1 質量%)。

【0053】こうして得られた液晶は約 11 °C でガラス転移点を有する。コレステリックから等方性への澄明点温度 (ピーク) は 67 °C にある。粘度は 90 °C で約 190 mPa s である。

	未照射	キセノン 250 mW/cm ² 10 分後	
	λ_{\max}	λ_{\max}	OD 350nm OD 400 nm
	[nm]	[nm]	
例物質 1	256	256	0,00 0,00
例物質 2	256	256	0,00 0,00
例物質 3	258	258	0,00 0,00
例物質 4	293	293	0,00 0,00
例物質 5	256	256	0,00 0,00
例物質 6	262	353	0,1 0,02
(比較)			

【0060】例 9: 公知の液晶化合物と比べての、本発明による液晶 LC シリコンの UV 安定性 UV 安定性の測定を下記の方法に従って行った: 例物質 7 として記載の液晶 UV 安定性シリコンの約 20 μm

【0054】この材料の 40 °C で配向され、UV 架橋された薄いフィルムは、室温に冷却後に 555 nm の反射波長を有する。

【0055】架橋された材料は、62 °C のガラス転移温度を有する。架橋された材料からクロロホルムでの処理により抽出可能な分は、11 質量% である。

【0056】例 8 公知の架橋剤誘導体と比較しての本発明による化合物の UV 安定性

モノマーの化合物の UV 安定性の測定を下記の方法に従って行った: 物質 10 mg を計量し、溶剤 10 ml を加え (通常はジクロロエタン; Aldrich 社 D-89555 Steinheim, 分光光度計等級 (spectrophotometric grade))、UV 領域での主な吸収バンドで約 1 の光学濃度を有する希釈度に調節した。試料に、石英ガラス集光器及び H₂O フィルターを有する 150 W キセノンランプ XBO 150、LOT ランプを用いて照射した (石英キュベットの放射照度 250 mW/cm²)。UV 安定性に関する尺度として、時間に依存する UV スペクトルの変化を測定した。

【0057】カルボン酸フェニルエステル成分を有する化合物は、光フリース転位により惹起されて明らかな変化を示した。新しいバンドは、末端部が青色にまで達し得る、スペクトルの可視部に近づいた。このことは、これらのモノマーからのそのような溶液が黄色がかった色になった。

【0058】米国特許第 5211877 号明細書から公知であり; 比較物質として称される 4-アリルオキシ安息香酸-(4'-メタクリロイルオキシ)フェニルエステルとの、例物質 1~5 の UV 安定性の比較: 直接的比較のために、常に、照射されていない物質の、1 の光学濃度に対する、照射時間 10 分後の 350 nm 又は 400 nm での光学濃度の値を記載する。

【0059】

【表 1】

厚の架橋フィルムに、Heraeus Industrietechnik 社 (D-63450 Hanau) のサンテスト (Suntest) CPS+ 内で長時間日光照射を行った。条件は: スペクトル範囲 300~800 nm での放射照度 750 W/m²、フィルムの温

度40℃、照射時間1000時間であった。同様の方法で例物質6（比較例）に照射した。

【0061】照射前及び照射時間1100時間後の35

0nm及び400nmでの光学濃度の値を測定した：

【0062】

【表2】

	OD 350 nm	OD 400 nm	OD 350 nm	OD 400 nm
	照射前		1100 h 照射後	
例物質 7	0.03	0.02	0.06	0.02
比較物質 = 例物質 6	0.237	0.06	0.40	0.19

フロントページの続き

(72)発明者 ユルゲン キュプファー
ドイツ連邦共和国 ミュンヘン シェーデ
ルシュトラッセ 10

(72)発明者 ホルスト ライゲーパー
ドイツ連邦共和国 オーバーハッヒング
コールシュタットシュトラッセ 21